

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

2/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003655152

WPI Acc No: 83-15132K/*198307*

XRAM Acc No: C83-014709

XRPX Acc No: N83-028238

Storage-stable microcapsule powder compsn. - contg. dried microcapsules, powdered esp. cold water-soluble binder and buffer powder

Patent Assignee: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD (MITY)

Inventor: FUCHIGAMI M

Number of Countries: 003 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 3228237	A	19830210	DE 3228237	A	19820728		198307 B
FR 2510480	A	19830204					198311
JP 58022196	A	19830209					198312
DE 3228237	C	19861204					198649
JP 90029516	B	19900629	JP 81121085	A	19810801		199030

Priority Applications (No Type Date): JP 81121085 A 19810801

Patent Details:

Patent	Kind	Lat	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
DE 3228237	A		12				

Abstract (Basic): DE 3228237 A

Microcapsule powder compsns. consist of dried microcapsules, powdered binder and a buffer powder. The microcapsules can contain a dye, for use in colourless copying papers, or an adhesive or opt. pharmaceuticals, solvents, perfume, etc.

The compsns. resist rotting or degradation, and are stored or transported easily.

The binders include water-, esp. cold water-soluble binders, e.g. modified PVA, polycarboxylates, dextrin, gum arabic and CMC, oil-soluble and heat-sensitive binders. The buffer powders are esp. pulverised cellulose, starch grains, clay, urea-HCHO resin, polystyrene or wax. Wt. ratio binder and buffer to 100 pts. microcapsules is 1:100 and 5:100 respectively.

Title Terms: STORAGE; STABILISED; MICROCAPSULE; POWDER; COMPOSITION; CONTAIN; DRY; MICROCAPSULE; POWDER; COLD; WATER; SOLUBLE; BIND; BUFFER; POWDER

Derwent Class: A97; G03; G05; J04; P75

International Patent Class (Additional): B01D-013/02; B01J-013/02; B41M-005/12; C09J-003/00; C09J-007/04

File Segment: CPI; EngPI

?

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHLAND ⑩ DE 3228237 A1

DEUTSCHES
PATENTAMT

① Aktenzeichen: P 32 28 237.0-41
② Anmeldetag: 28. 7. 82
③ Offenlegungstag: 10. 2. 83

⑥1 Int. Cl. 3:
B 01 D 13/02
B 41 M 5/12

30 Unionspriorität: 32 33 31
01.08.81 JP P121085-81

⑦ Anmelder:

24. Vegetation

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.;
Lehn, W., Dipl.-Ing.; Füchsle, K., Dipl.-Ing.; Hansen, B.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:

Debtors

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Mikrokapsel-Zusammensetzung

Mikrokapselpulver-Zusammensetzung aus trockenen Kapseln, einem pulverförmigen Binder und einem Pufferpulver. (32 28 237)

DE 3228237 A1

HOFFMANN · EITLE & PARTNER
PATENTANWÄLTE

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN
ARABELLASTRASSE 4 · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 05-29619 (PATHE)

37 265 o/wa

- X -

MITSUBISHI PAPER MILLS, LTD., TOKYO / JAPAN

Mikrokapsel-Zusammensetzung

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Mikrokapselpulver-Zusammensetzung aus getrockneten Mikrokapseln, einem pulverförmigen Binder und einem Pufferpulver.
- 5 2. Mikrokapsel-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokapseln einen Farbstoff für die Verwendung in kohlenstofffreiem Kopierpapier enthalten.
- 10 3. Mikrokapsel-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokapseln einen Kleber enthalten.

26.07.82

- 2 -

4. Mikrokapsel-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der pulverförmiger Binder kaltwasserlöslich ist.
5. 5. Mikrokapsel-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pufferpulver pulverisierte Zellulose, Stärkekörner, Ton, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Polystyrolharz oder ein Wachs ist.
- 10 6. Mikrokapsel-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Binder und Puffer zu 100 Teilen Mikrokapseln 1 : 100 bzw. 5 : 100 Teilen beträgt.

15

20

25

30

- 3 -

HOFFMANN · EITLE & PARTNER
PATENTANWÄLTE

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPLO.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPLO.-ING. W. LEHN
DIPLO.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN
ARABELLASTRASSE 4 · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 05-29619 (PATHE)

37 265 o/wa

- 3 -

MITSUBISHI PAPER MILLS, LTD., TOKYO / JAPAN

Mikrokapsel-Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine Mikrokapsel-Zusammensetzung und insbesondere eine Mikrokapselpulver-Zusammensetzung, die stabil, gut lagerfähig und transportfähig sowie leicht anzuwenden ist.

5

Mikrokapseln sind Kapseln mit einem Durchschnittsdurchmesser von im allgemeinen einigen Hundert μ m oder weniger, die eingeschlossen farblose Farbstoffe, Parfüms, Flüssigkristalle, Kleber, verschiedene Arzneimittel, Lösungsmittel und dergleichen enthalten.

10

Vor ihrer Anwendung werden sie durch einen aufgebrachten

- 4 -

26.07.82

- 4 -

Druck oder auf andere Weise, je nach ihrer Verwendung, aufgebrochen und geben den zu verwendenden Inhalt frei. Es sind eine Reihe von Herstellungsverfahren für Mikrokapseln bekannt und in Gebrauch. Besonders wichtig 5 sind die Komplex-Koazervierungsmethode, die Grenzflächen-polymerisationsmethode zur Herstellung von Polyurethan oder Polyharnstoff und die in situ-Methode zur Herstellung von Harnstoffharz oder einem Melaminharz. Diese Verfahren sind auch auf die Herstellung von 10 Mikrokapseln, wie sie in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, anwendbar.

Die nach den vorhergehenden Methoden hergestellten Mikrokapseln werden im allgemeinen in Form einer wässrigen Suspension erhalten, die meistens, nach Zugabe eines Bindemittels und einer Puffersubstanz, zum Be-schichten von Papiermaterialien, synthetischen Harzen oder Metallen verwendet werden. Wässrige Suspensionen von Mikrokapseln mit zugefügten Bindern oder Puffern 20 sind jedoch nicht nur schlecht zu lagern und zu trans-portieren, sondern neigen auch zum Faulen, Abbau, Ausfäl-len oder Abtrennen während der Lagerung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorer-wähnten Nachteile zu vermeiden. Das heisst, dass auf-gabengemäss eine Mikrokapselzusammensetzung gezeigt 25 werden soll, die nicht zum Faulen oder zum Abbau neigt und die leicht gelagert oder transportiert werden kann.

30 Die erfindungsgemässen Mikrokapsel-Zusammensetzung ist ein pulverförmiges Material, das im wesentlichen aus

- 5 -

28.07.80

- 5 -

trockenen Mikrokapseln, einem pulverförmigen Binder und einem Pufferpulver besteht.

5 Die trockenen Mikrokapseln kann man erhalten, indem man in üblicher Weise (durch Trocknen in einem warmen oder heissen Luftstrom, Sprühtrocknung oder Gefrier-trocknung) die nach der vorerwähnten Koazervierungs-, Grenzflächenpolymerisations- oder in situ-Methoden hergestellen Mikrokapseln trocknet. Obwohl es möglich ist, weitgehend nicht-klebrige Pulvermaterialien durch einfaches Wärmetrocknen zu erzielen, ist die Sprüh-trocknung jedoch am geeignetsten für nach irgend-einer Einkapselungsmethode hergestellte Mikrokapseln. Es ist auch bekannt, dass man Mikrokapselpulver mit-tels eines Trockenmittels (z.B. Siliziumoxid) erhalten kann.

20 Die pulverförmigen Binder sind Binder in Pulverform und schliessen wasserlösliche Binder, öl (organische Lösungsmittel)-lösliche Binder und wärmeempfindliche Binder ein, die in Pulverform vorliegen und handels-üblich sein können.

25 Das hier als Pulver bezeichnete Material ist ein fein-teiliges Material mit einem maximalen Durchmesser von einigen Hundert μm , das sich nach dem Abmischen nicht unter Ausbildung einer heterogenen Mischung abtrennt.

30 Beispiele für wasserlösliche Binder sind (gegebenen-falls modifizierte) Stärke, Gelatine, Kasein, Zellu-losederivate (Carboxymethylzellulose und dergleichen),

- 6 -

28.07.82

- 6 -

Polyvinylalkohol (PVA), Dextrin, Polycarboxylate und Maleinsäureanhydrid-Copolymere. Beispiele für öllösliche Binder und wärmeempfindliche Binder sind Polystyrol, Polyvinylacetat, Phenolharze, Acrylharze,

5 modifizierte Produkte davon und Copolymere. Von den vorerwähnten Bindern sind als kaltwasserlösliche Binder beispielsweise modifizierte PVA's, Polycarboxylate, Dextrin, Gummiarabikum und Carboxymethylzellulose geeignet.

10

Geeignete Puffer sind pulverförmige organische Substanzen, wie pulverförmige Zellulose, Stärkekörner, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Polystyrolharz, Wachse und dergleichen, und geeignete pulverförmige, anorganische Substanzen sind Ton, Silikate, Karbonate und Oxide.

15

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können andere Additive, wie Stabilisatoren, Dispergiermittel und pH-Regler enthalten, wie organische Salze und anorganische Salze (z.B. Phosphate und Silikate).

20

Die erfindungsgemäße Mikrokapsel-Zusammensetzung erhält man entweder durch Trockenmischen von trockenen Mikrokapseln in Pulverform, eines pulverförmigen Binders und eines Pufferpulvers, oder durch ein Nassverfahren, bei dem ein Binder und ein Puffer zu einer wässrigen Suspension der Mikrokapseln gegeben wird und die gebildete Suspension dann in Pulverform überführt wird, z.B. durch Sprührocknung. Es ist auch möglich, das Trockenverfahren mit einem Nassverfahren zu kombinieren. Unter Verwendung gleicher Materialien

- 7 -

28.07.82

- 7 -

besteht hinsichtlich des Verhaltens der Endprodukte kein wesentlicher Unterschied, unabhängig von der Herstellungsmethode.

5 Die Anwendungsart für die Mikrokapsel-Zusammensetzungen gemäss der Erfindung hängt in einem gewissen Masse von der Art des Binders ab. Bei Verwendung eines wasserlöslichen Binders wird die Mikrokapsel-Zusammensetzung einfach mit einer geeigneten Menge Wasser gelöst,
10 wodurch man eine übliche Mikrokapsel-Überzugszusammensetzung erhält, die man dann auf ein Substrat auftragen kann. Bei einem öllöslichen (d.h. in einem organischen Lösungsmittel löslichen) Binder oder einem wärmeempfindlichen Binder, erhält man eine Überzugszusammensetzung, indem man ein geeignetes Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch bzw. Wärme anwendet.

Das in den Mikrokapseln eingeschlossene Material unterliegt keinerlei Beschränkungen. Eine Mikrokapsel-Zusammensetzung, die als Kernmaterial einen farblosen Farbstoff oder einen organischen Farbentwickler enthält, ist weit verbreitet und die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind für solche Zwecke geeignet. Auch ein Kleber kann als Kernmaterial enthalten sein.

25 Da die erfindungsgemässen Mikrokapsel-Zusammensetzung nur feuchtigkeitsfreie Pulver enthält, faulen sie nicht und werden auch nicht abgebaut und man kann sie vorteilhaft transportieren und lagern und auch in kleinen Anteilen verwenden, weil die Zusammensetzung gleichmässig ist.

28.07.82

- 8 -

Die Formulierung der erfindungsgemässen Mikrokapselzusammensetzung hängt von der Anwendung, der Art des Kernmaterials, der Grösse der Kapseln, usw., ab, aber im allgemeinen verwendet man 1 bis 100 Teile des Binders und 5 bis 100 Teile eines Puffers pro 100 Teilen Mikrokapseln.

5 Ein Beispiel für eine Mikrokapsel-Zusammensetzung für die Verwendung in kohlenstofffreiem Kopierpapier ist:

10

	<u>Teile</u>
Mikrokapseln	100
Binder	3-30
Puffer	20-50

15

Ein Beispiel für eine Mikrokapsel-Zusammensetzung für die Verwendung als Klebstoff ist:

20

	<u>Teile</u>
Mikrokapseln	100
Binder	1-20
Puffer	5-20

25

Die Erfindung wird in den Beispielen, in denen alle Teile auf das Gewicht bezogen sind, näher erläutert.

30

- 9 -

28.07.81

- 9 -

Beispiel 1Mikrokapsel-Zusammensetzung für kohlenstofffreies
Kopierpapier

5

In einer Mischung aus 50 Teilen Diisopropylnaphthalin (KMC-113, Produkt der Kureha Chemicals Co.) und 50 Teilen Diarylethan (SAS 295, ein Produkt der Nippon Petrochemicals Co., Ltd.) wurden 5 Teile Kristallviolettlakton gelöst. Die Lösung wurde in 100 Teilen Wasser, enthaltend 10 Teile gelöste Gelatine, emulgiert. Die Emulsion wurde zu 500 Teilen Wasser, enthaltend 7 Teile Gummiarabikum und 0,5 Teile Vinylmethylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, gegeben. Die gebildete Emulsion hatte einen pH von 8,0. Der pH wurde auf einen Wert von 4,6 eingestellt und die Temperatur von 50°C auf 10°C herabgesetzt, um die Einkapselung zu vollenden. Nach Zugabe von 5 Teilen Formalin liess man die Mischung über Nacht stehen, wobei die Kapseln härteten. Der pH wurde auf 9,0 eingestellt, wobei man eine wässrige Mikrokapselsuspension erhielt. Die Suspension wurde sprühgetrocknet, wobei man trockene Mikrokapseln in Pulverform erhielt. Eine Mikrokapsel-Zusammensetzung wurde nach der nachfolgenden Formulierung hergestellt:

	<u>Teile</u>
Kapseln in Pulverform	100
PVA (Gosenol 172 SS der Nippon Synthetic	
30 Chemical Industry Co.)	15
Weizenstärke	30

20.07.82

- 10 -

Eine Mikrokapsel-Zusammensetzung aus diesen Bestandteilen wurde einen Monat gelagert, ohne dass eine Änderung festgestellt wurde.

5 Eine Mikrokapsel-Beschichtungszusammensetzung wurde hergestellt, indem man 100 Teile der obigen Zusammensetzung mit 400 Teilen Wasser vermischt. Die Überzugszusammensetzung wurde mittels eines Luftmessers auf ein glattes Papierblatt mit einem Grundgewicht von
10 40 g/m² aufgetragen, unter Erhalt eines Deckblattes für ein kohlenstofffreies Kopiermaterial, welches die gewünschte Farbentwicklung zeigte. Nach 1-monatiger Lagerung setzte sich die Weizenstärke in der Überzugszusammensetzung ab und Fäulnis trat ein.

15

Beispiel 2

20 Mikrokapsel-Zusammensetzung für einen Klebstoff

Eine Lösung aus 50 Teilen zyklisiertem Kautschuk in 50 Teilen Toluol wurde in 100 Teilen einer 5 %-igen Lösung von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer emulgiert. Zu der Emulsion wurden 25 Teile einer 40 %-igen wässrigen Lösung eines Vorkondensats aus Melamin-Formaldehyd gegeben. Die Mischung wurde auf einen pH von 5,5 eingestellt und auf 60°C erwärmt. Nach 2 Stunden wurde der pH-Wert in der Reaktionsmischung auf 30 8,0 eingestellt, wobei man eine Suspension von Mikrokapseln, die *in situ* aus Melamin-Formaldehyd gebildet

- 11 -

- 11 -

worden waren, erhielt. Eine Mischung aus 100 Teilen
der Suspension und 20 Teilen einer 10 %-igen wässrigen
Lösung von Gummiarabikum wurde unter Erhalt eines Pul-
vermaterials sprühgetrocknet. Eine Mikrokapsel-Kleber-
zusammensetzung erhielt man durch Zugabe von 10 Teilen
Natriumpolyacrylat und 10 Teilen Weizenstärke zu
100 Teilen des obigen Pulvermaterials. Eine Mischung
aus der erhaltenen Zusammensetzung in Wasser wurde
auf ein Papierblatt aufgetragen, wodurch man ein druck-
empfindliches Klebepapier erhielt.

15

20

25

30